

CLIPPEDIMAGE= JP406192792A

PAT-NO: JP406192792A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06192792 A

TITLE: BORON-CONTAINING STAINLESS STEEL WITH HIGH CORROSION
RESISTANCE

PUBN-DATE: July 12, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KAJIMURA, HARUHIKO

YAMANAKA, KAZUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SUMITOMO METAL IND LTD

N/A

APPL-NO: JP05058172

APPL-DATE: March 18, 1993

INT-CL_(IPC): C22C038/00; C22C038/54

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce a stainless steel having neutron absorption capacity
higher

than that of a conventional high B stainless steel, excellent in corrosion
resistance and hot rollability, and suitable for austenitic stainless steel for
neutron shielding.

CONSTITUTION: The boron-containing stainless steel having a composition
consisting of, by weight, $\leq 0.02\%$ C, $\leq 0.5\%$ Si, $\leq 2\%$ Mn, 10-22% Ni,
18-26% Cr, $\leq 3.0\%$ B, $\leq 0.1\%$ Mg, $\leq 0.5\%$ Al, 0.05-1.0% Gd or/and 0.1-5%,
independently or in total, of one or more elements among Ti, Zr, and Nb, and
the balance Fe with impurities is obtained. Further, $\leq 1\text{wt.}\%$ each of one or
more elements among Cd, Sm, and Eu or/and 0.1-5wt.%, independently or in
total,
of one or more elements among Mo, W, and V are incorporated.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-192792

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 2 L			
	Z			
38/54				

審査請求 未請求 請求項の数12(全 14 頁)

(21)出願番号	特願平5-58172	(71)出願人	000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成5年(1993)3月18日	(72)発明者	梶村 治彦 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住 友金属工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平4-292559	(72)発明者	山中 和夫 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住 友金属工業株式会社内
(32)優先日	平4(1992)10月30日	(74)代理人	弁理士 穂上 照忠
(33)優先権主張国	日本(JP)		

(54)【発明の名称】 高耐食ほう素含有ステンレス鋼

(57)【要約】

【構成】重量%で、C:0.02%以下、Si:0.5%以下、Mn:2%以下、Ni:10~22%、Cr:18~26%、B:3.0%以下、Mg:0.1%以下、Al:0.5%以下、Gd:0.05~1.0%または/およびTi、Zr、Nbの中の1種以上を単独または合計で0.1~5%、を含有し、残部がFeと不純物からなるほう素含有ステンレス鋼。この鋼に、さらに、Cd、SmもしくはEuの1種以上をそれぞれ1重量%以下、または/およびMo、WもしくはVの1種以上を単独または合計で0.1~5重量%含有させてもよい。

【効果】従来の高Bステンレス鋼よりも中性子吸収能力が高く、しかも耐食性、熱間圧延性に優れており、中性子遮蔽用オーステナイト系ステンレス鋼として好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】重量％で、C：0.02％以下、Si：0.5％以下、Mn：2％以下、Ni：10～22％、Cr：18～26％、B：3.0％以下、Gd：0.05～1.0％、Mg：0.1％以下、sol. Al：0.5％以下を含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなることを特徴とする高耐食ほう素含有ステンレス鋼。

【請求項2】請求項1に記載の成分に加えて、さらに、重量％で、Cd：1％以下、Sm：1％以下およびEu：1％以下の中の1種以上を含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなることを特徴とする高耐食ほう素含有ステンレス鋼。

【請求項3】請求項1に記載の成分に加えて、さらに、重量％で、Mo、WおよびVの中の1種以上を単独または合計で0.1～5％含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなることを特徴とする高耐食ほう素含有ステンレス鋼。

【請求項4】請求項1に記載の成分に加えて、さらに、重量％で、Cd：1％以下、Sm：1％以下およびEu：1％以下の中の1種以上と、Mo、WおよびVの中の1種以上を単独または合計で0.1～5％、とを含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなることを特徴とする高耐食ほう素含有ステンレス鋼。

【請求項5】重量％で、C：0.02％以下、Si：0.5％以下、Mn：2％以下、Ni：10～22％、Cr：18～26％、B：3.0％以下、Ti、ZrおよびNbの中の1種以上を単独または合計で0.1～5％、Mg：0.1％以下、sol. Al：0.5％以下を含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなることを特徴とする高耐食ほう素含有ステンレス鋼。

【請求項6】請求項5に記載の成分に加えて、さらに、重量％で、Cd：1％以下、Sm：1％以下およびEu：1％以下の中の1種以上とを含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなることを特徴とする高耐食ほう素含有ステンレス鋼。

【請求項7】請求項5に記載の成分に加えて、さらに、重量％で、Mo、WおよびVの中の1種以上を単独または合計で0.1～5％含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなることを特徴とする高耐食ほう素含有ステンレス鋼。

【請求項8】請求項5に記載の成分に加えて、さらに、重量％で、Cd：1％以下、Sm：1％以下およびEu：1％以下の中の1種以上と、Mo、WおよびVの中の1種以上を単独または合計で0.1～5％、とを含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなることを特徴とする高耐食ほう素含有ステンレス鋼。

【請求項9】請求項5に記載の成分に加えて、さらに、重量％で、Gd：0.05～1.0％を含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなることを特徴とする高耐食ほう素含有ステンレス鋼。

【請求項10】請求項5に記載の成分に加えて、さら

に、重量％で、Gd：0.05～1.0％と、Cd：1％以下、Sm：1％以下およびEu：1％以下の中の1種以上、とを含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなることを特徴とする高耐食ほう素含有ステンレス鋼。

【請求項11】請求項5に記載の成分に加えて、さらに、重量％で、Gd：0.05～1.0％と、Mo、WおよびVの中の1種以上を単独または合計で0.1～5％、とを含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなることを特徴とする高耐食ほう素含有ステンレス鋼。

10 【請求項12】請求項5に記載の成分に加えて、さらに、重量％で、Gd：0.05～1.0％と、Mo、WおよびVの中の1種以上を単独または合計で0.1～5％と、Cd：1％以下、Sm：1％以下およびEu：1％以下の中の1種以上、とを含有し、残部がFeおよび不可避不純物からなることを特徴とする高耐食ほう素含有ステンレス鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、核燃料輸送用容器、使用済核燃料保管用ラック等、原子力関連機器の中性子遮蔽材として用いられる高耐食ステンレス鋼に関する。

【0002】

【従来の技術】B（ほう素）は中性子捕獲断面積が大きいので、Bを含有するオーステナイト系ステンレス鋼は中性子の制御材及び遮蔽材として用いられる。そのような鋼として、Bを1％前後含有するSUS 304系ステンレス鋼が、例えば、特公昭57-45464号公報に開示されている。また、Bが(Cr, Fe)₂Bとして析出するため母材中のCr量の低下が起こり耐食性を劣化させるので、Cr濃度を高めたB含有ステンレス鋼も提案されている（特開昭62-222049号公報）。しかし、母材のCr含有量を大幅に高めるとオーステナイト組織を維持するためにNi含有量を増加させなければならず、製造コストが増大する。

【0003】ところで、近年、使用済核燃料保管用ラックの小型化のため、素材であるステンレス鋼の一層の薄肉化が要望され、中性子吸収能力の高い、しかも耐食性に優れた鋼材の開発が必要となってきた。しかし、ステンレス鋼中のB含有量を高めると、前述のようにB化合物が析出して耐食性が低下するとともに、熱間加工性が著しく劣化し、熱間圧延時に割れを発生する。つまり、熱間圧延に際し、圧延が進むにつれて板の温度が低下するのでB添加鋼では耳割れの発生が起こるようになる。このため、歩留りの低下という問題が生じ、これを避けようとするれば再加熱などの熱処理が必要となり、製造コストが増加する。

【0004】この熱間圧延時における温度降下による割れを防止するために、例えば鉄筒によりB含有ステンレス鋼を覆った上で熱間圧延を行う方法（特開昭61-201726号公報）などが提案されているが、長方形に整形した鋼塊の表面を溶接組立体などの鉄筒で密着包囲し、鍛造により圧着させるなど、多大な工数を要する。

【0005】Bによる中性子の吸収は天然B中に約20原子%含まれる原子量10の¹⁰Bによるもので、¹⁰Bの中性子捕獲断面積(約3800b)は、天然B中に約80原子%含まれる¹¹Bの中性子捕獲断面積(5±3mb)に比べておよそ10⁶倍程度である。従って、ステンレス鋼に添加するBとして、天然Bではなく、¹⁰Bの含有率を高めたBを用いれば、同じ添加量であっても天然Bを添加したときよりも中性子吸収能力は高くなる。しかし、原子量が1しか変わらない同位体を分離することは難しく、またコスト高になることは避けられない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の高Bステンレス鋼よりも中性子吸収能力が高く、しかも耐食性、熱間圧延性にも優れたステンレス鋼を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】中性子吸収能力の高い¹⁰Bのみを添加した高Bステンレス鋼を製造することは、上記のように、現状では技術的にもコスト的にも困難である。

【0008】中性子吸収力の高い、すなわち、中性子捕獲断面積の大きい元素として、天然Cd(カドミウム)中に12.26原子%存在する¹¹³Cd(中性子捕獲断面積:20000b)、天然Sm(サマリウム)中に13.83%原子%存在する¹⁴⁹Sm(41000b)、Eu(ユーロピウム、4100b)、Gd(ガドリニウム、49000b)などが知られているが、本発明者らは、これらの元素をステンレス鋼に添加し、更にその他の合金元素の添加量を変えて熱間圧延性および耐食性を検討したところ、Gdが中性子吸収能力が最も高いことに加え、不動態皮膜を安定化して耐食性を向上させ、さらに、Bによる熱間圧延性の劣化を軽減する働きがあることを見出した。なお、上述の中性子捕獲断面積を表す数値は、「Handbook of Chemistry and Physics - A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data, 57th Edition (1976~1977)」(Published by CRC PRESS)のB-271、B-297、B-311~314に記載されている数値の概数である。

【0009】また、ステンレス鋼中のB含有量高めると(Cr,Fe)₂Bの析出量が増加し、耐食性が劣化するが、Bと化合物を作りやすいTi、ZrあるいはNbを合金成分として加え、鋼中にTiB₂、ZrB₂あるいはNbB₂などの化合物を生成させて(Cr,Fe)₂Bの析出量を抑えることにより耐食性を向上させ得ることを確認した。

【0010】さらに、Mo、WあるいはVを添加することにより耐食性を一層向上させることができる。

【0011】本発明は上記の知見に基づいてなされたもので、その要旨は、下記の①~③に示す第1系列から第3系列までのステンレス鋼にある。なお、下記の説明の中で、基本組成ならびに第1群~第4群の成分とは、次の組成ならびに成分を意味する。また、合金元素の

「%」は「重量%」を意味する。

【0012】基本組成 ; C:0.02%以下、Si:0.5%以下、Mn:2%以下、Ni:10~22%、Cr:18~26%、B:2.0%以下、Mg:0.1%以下、Al:0.5%以下、残部はFeおよび不可避不純物。

【0013】第1群の成分 ; Gd:0.05~1.0%

第2群の成分 ; Cd:1%以下、Sm:1%以下およびEu:1%以下

第3群の成分 ; Mo、WおよびV、単独または合計で

10 0.1~5%

第4群の成分 ; Ti、ZrおよびNb、単独または合計で0.1~5%

①第1系列のステンレス鋼

上記の基本組成を有するステンレス鋼に、第1群の成分(Gd:0.05~1.0%)を必須の成分として加え、さらに、必要に応じて第2群の成分(Cd:1%以下、Sm:1%以下およびEu:1%以下)の中の1種以上、または/および第3群の成分(Mo、WおよびV、単独または合計で0.1~5%)の中の1種以上を加えた高耐食ほう素含有ステンレス鋼。

20

【0014】②第2系列のステンレス鋼

上記の基本組成を有するステンレス鋼に、第4群の成分(Ti、ZrおよびNb、単独または合計で0.1~5%)の中の1種以上を必須の成分として加え、さらに、必要に応じて第2群の成分(Cd:1%以下、Sm:1%以下およびEu:1%以下)の中の1種以上、または/および第3群の成分(Mo、WおよびV、単独または合計で0.1~5%)の中の1種以上を加えた高耐食ほう素含有ステンレス鋼。

30

【0015】③第3系列のステンレス鋼

上記の基本組成を有するステンレス鋼に、第1群の成分(Gd:0.05~1.0%)ならびに第4群の成分(Ti、ZrおよびNb、単独または合計で0.1~5%)の中の1種以上を必須の成分として加え、さらに、必要に応じて第2群の成分(Cd:1%以下、Sm:1%以下およびEu:1%以下)の中の1種以上、または/および第3群の成分(Mo、WおよびV、単独または合計で0.1~5%)の中の1種以上を加えた高耐食ほう素含有ステンレス鋼。

【0016】

40

【作用】以下に、本発明のステンレス鋼を構成する成分の作用効果とその含有量の限定理由について述べる。

【0017】まず、基本組成を構成する元素について説明する。

【0018】C: Cは溶接時の熱影響により粒界にCrの炭化物(Cr₂₃C₆)を析出させ、その周囲にCr濃度の低い部分を形成させて粒界での耐食性を劣化させる。C含有量が0.02%を超えるとその傾向が顕著になるので、0.02%以下とする。

50

【0019】SiおよびMn: SiおよびMnはいずれも脱酸元素として有効である。しかし、いずれも添加量が多すぎ

ると溶接性や清浄度を低下させるので、それらの含有量は、それぞれ 0.5%以下および2%以下とすることが必要である。下限は特に定めないが、含有量が少なすぎると脱酸が十分行われないので、それぞれ0.05%以上および 0.5%以上とするのが望ましい。

【0020】Ni: Niはオーステナイト組織の安定化のために必要な元素であるが、10%未満ではその効果が十分ではなく、一方、22%を超えて含有させてもオーステナイト組織の安定化効果は飽和し、コスト高を招くのみである。従って、その含有量は、10~22%とする。

【0021】Cr: Crはステンレス鋼の高耐食性を確保するために必須の元素である。18%未満では必要な耐食性が得られず、一方、26%を超えるとNi添加量の増加が必要となり、コストアップになるとともに、Cr含有量の増加により熱間加工性が劣化する。

【0022】従って、その含有量は18~26%とする。

【0023】B: Bは中性子吸収のために必要な元素であるが、3.0%を超えて添加すると熱間圧延性が著しく低下するため上限を3.0%とする。下限については特に定めないが、鋼の中性子吸収能力を高めるために、0.1%以上含有させることが望ましい。

【0024】Mg: Mgは小量添加することにより熱間鍛造性が非常に良くなる。しかし、0.1%を超えて含有させてもその効果は飽和するので、その含有量は0.1%以下とする。

【0025】下限は特に限定しないが、効果を発揮させるためには0.01%以上含有させるのが望ましい。

【0026】sol. Al: sol. AlもSi、Mnと同様に脱酸元素として有効であるが、0.5%を超えると合金の清浄度を低下させるので、その含有量を0.5%以下に制限する。一方、含有量が少なすぎると脱酸効果が十分ではないので、0.05%以上含有させるのが望ましい。

【0027】前記①の第1系列のステンレス鋼は、上記の基本組成を構成する成分を有するステンレス鋼に、第1群の成分であるGd(0.05~1.0%)を必須の成分として加えたステンレス鋼である。

【0028】Gdは鋼の中性子吸収能力を高めるとともに、不動態皮膜を安定化して耐食性を向上させ、さらに、Bによる熱間圧延性の劣化を軽減する作用を有している。しかし、含有量が0.05%未満ではそれらの効果が十分ではなく、一方、1.0%を超えると、GdとFe、CrおよびNiとが反応して、低融点の共晶化合物が形成されるため鍛造ができなくなるので、その含有量は0.05~1.0%とする。

【0029】従って、Gdを必須の成分として含有する第1系列のステンレス鋼は、中性子吸収能力が高いのみならず耐食性も良好で、かつ熱間圧延性に優れ、後述の実施例に示すように、圧延時に耳割れの発生がほとんど認められない。

【0030】第1系列のステンレス鋼としては、このス

テンレス鋼の他に、さらに、第2群の成分(Cd: 1%以下、Sm: 1%以下およびEu: 1%以下)の中の1種以上を含有させたステンレス鋼、第3群の成分(Mo、WおよびV)の中の1種以上を単独または合計で0.1~5%含有させたステンレス鋼、ならびに、第2群の成分(Cd: 1%以下、Sm: 1%以下およびEu: 1%以下)の中の1種以上と第3群の成分(Mo、WおよびV)の中の1種以上を単独または合計で0.1~5%含有させたステンレス鋼が含まれる。

10 【0031】第2群の成分であるCd、SmおよびEuは、1原子当たりの中性子吸収能力はGdに比べると劣るが、高い中性子吸収能力を有する元素である。しかし、多量に添加するとコストアップになるとともに熱間鍛造性が劣化するので、これらの含有量はいずれも1%以下とする。なお、Cd、SmおよびEuの含有量はいずれも天然の元素の含有量で、CdおよびSmについては、前記のように、中性子捕獲断面積の大きい¹¹³Cd および¹⁴⁹Smを含んでいるので、天然の元素の中性子捕獲断面積は、Cdについては2450b、Smについては5820bとなる。

20 【0032】また、第3群の成分であるMo、WおよびVは、耐食性、特に耐孔食性の向上に有効な元素である。しかし、これらの元素の1種以上の単独または合計の含有量が0.1%未満では鋼の表面に形成される不動態皮膜が強化されず、耐孔食性の十分な向上は望めない。一方、これらの元素の1種以上の単独または合計の含有量が5.0%を超えると、耐孔食性の向上効果が飽和するだけでなく、熱間加工性を著しく劣化させるので、これらの元素の含有量は単独または合計で0.1~5%とする。

30 【0033】従って、Gdを必須の成分として含有するステンレス鋼に第2群の成分(Cd: 1%以下、Sm: 1%以下およびEu: 1%以下)の中の1種以上を含有させたステンレス鋼は中性子吸収能力が一層高められ、第3群の成分(Mo、WおよびV)の中の1種以上を単独または合計で0.1~5%含有させたステンレス鋼は耐食性(特に耐孔食性)がさらに改善される。第2群の成分の中の1種以上と第3群の成分の中の1種以上を含有させたステンレス鋼は中性子吸収能力が向上し、かつ耐食性(特に耐孔食性)が改善される。

40 【0034】前記②の第2系列のステンレス鋼は、前記の基本組成を構成する成分を有するステンレス鋼に、第4群の成分であるTi、ZrおよびNb(単独または合計で0.1~5%)の中の1種以上を必須の成分として加えたステンレス鋼である。

50 【0035】第4群の成分であるTi、ZrおよびNbは、いずれもBと化合し、鋼中にTiB₂、ZrB₂あるいはNbB₂などの化合物を生成させて(Cr、Fe)₂Bの析出量を減少させることにより耐食性を向上させる作用を有する。しかし、その含有量が単独または合計で0.1%未満では効果が十分ではなく、一方、単独または合計で5%を超えて含有させると、コストが高むばかりでなく、熱間加工

性の劣化を招くので、これらの元素の含有量は単独または合計で 0.1~5%とする。

【0036】従って、Ti、ZrおよびNb（単独または合計で 0.1~5%）の中の1種以上を必須の成分として含有する第2系列のステンレス鋼は、(Cr,Fe)₂Bの形成が抑制されて耐全面腐食性ならびに耐粒界腐食性が高められるとともに、耐隙間腐食性、耐孔食性も向上し、良好な耐食性を有している。

【0037】第2系列のステンレス鋼としては、このステンレス鋼の他に、さらに、第2群の成分（Cd：1%以下、Sm：1%以下およびEu：1%以下）の中の1種以上を含有させたステンレス鋼、第3群の成分（Mo、WおよびV）の中の1種以上を単独または合計で 0.1~5%含有させたステンレス鋼、ならびに、第2群の成分（Cd：1%以下、Sm：1%以下およびEu：1%以下）の中の1種以上と第3群の成分（Mo、WおよびV）の中の1種以上を単独または合計で 0.1~5%含有させたステンレス鋼が含まれる。

【0038】第2群の成分（Cd：1%以下、Sm：1%以下およびEu：1%以下）の中の1種以上を含有させたステンレス鋼は中性子吸収能力が一層高められ、第3群の成分（Mo、WおよびV）の中の1種以上を単独または合計で 0.1~5%含有させたステンレス鋼は耐食性（特に耐孔食性）がさらに改善される。第2群の成分の中の1種以上と第3群の成分の中の1種以上を含有させたステンレス鋼は中性子吸収能力が向上し、かつ耐食性（特に耐孔食性）が改善される。

【0039】前記③の第3系列のステンレス鋼は、上記の基本組成を構成する成分を有するステンレス鋼に、第1群の成分であるGd（0.05~1.0%）と第4群の成分であるTi、ZrおよびNb（単独または合計で 0.1~5%）の中の1種以上を必須の成分として加えたステンレス鋼である。このステンレス鋼は、中性子吸収能力が高く、かつ熱間圧延性に優れるとともに、良好な耐食性を有している。

【0040】第3系列のステンレス鋼としては、このステンレス鋼の他に、さらに、第2群の成分（Cd：1%以下、Sm：1%以下およびEu：1%以下）の中の1種以上を含有させたステンレス鋼、第3群の成分（Mo、WおよびV）の中の1種以上を単独または合計で 0.1~5%含有させたステンレス鋼、ならびに、第2群の成分（Cd：1%以下、Sm：1%以下およびEu：1%以下）の中の1種以上と第3群の成分（Mo、WおよびV）の中の1種以上を単独または合計で 0.1~5%含有させたステンレス鋼が含まれる。これらのステンレス鋼は、上記した第1系列のステンレス鋼および第2系列のステンレス鋼における同様に、中性子吸収能力が一層高められ、耐食性（特に耐孔食性）がさらに改善され、あるいは中性子吸収能力が一層向上するとともに耐食性（特に耐孔食性）が改善される。

【0041】

【実施例1】これは、第1系列のステンレス鋼、すなわちGdを必須成分として含むステンレス鋼の効果を確認する実施例である。

【0042】表1に示す化学組成を有する鋼を真空溶解によりそれぞれ30kg溶製し、鍛造、熱間圧延および冷間圧延を行った後、固溶化熱処理（1100℃で加熱後水冷）を施し、さらに 650℃×2時間の鋭敏化処理を行ったものを供試材として、これら供試材の中性子吸収能力、熱間鍛造性、熱間圧延性ならびに耐食性（隙間腐食減量および全面腐食・粒界腐食速度）を調査した。

【0043】中性子吸収能力については、現在、Bを 0.5%程度含有するB含有ステンレス鋼が核燃料保管用ラック材として用いられているので、0.53%のBを含有する比較鋼 No.29の中性子吸収能力を1とし、B、Gd、Cd、SmおよびEuの含有量を考慮して、それぞれの元素の中性子捕獲断面積から算出した。

【0044】熱間鍛造性については鍛造による割れ発生の有無を、また、熱間圧延性については、厚さ30mmの板を1000℃で加熱し、厚さ7mmまで圧延を行ったときの耳割れの発生の有無と割れの長さを調査した。

【0045】隙間腐食については、前記の供試材から、図1の(a) および(b) に示すように、3mm（厚さ）×20mm×30mmおよび3mm（厚さ）×12mm×30mmの腐食試験片を採取し、これらの試験片を図1の(c) に示すように、テフロン製のボルトナットで重ね合わせてメタル/メタルの隙間を形成させた後、隙間腐食試験を行い、腐食減量を求めた。隙間腐食試験は、試験片を2200ppmH₃BO₃ + 500ppmCl⁻ の水溶液中に、80℃、空気飽和条件下で 500時間浸漬することにより行った。また、全面腐食・粒界腐食については、3mm（厚さ）×10mm（幅）×40mm（長さ）の試験片を用いて JIS G 0575 に規定された硫酸・硫酸銅腐食試験を行い、腐食速度を求めた。

【0046】調査結果を表2に示す。

【0047】Gdの効果については、同じB量で比較すると、比較鋼 No.35（B：0.52%、Gd：0.01%）のようにGdを0.01%含有させた場合は、基準とした比較鋼 No.29（B：0.53%、Gd：添加せず）に対して中性子吸収能力の増加は認められないが、Gdを0.05%以上含有させた本発明鋼 No.1（B：0.52%、Gd：0.07%）では、中性子吸収能力は 1.4倍になり、また、本発明鋼 No.27（B：0.51%、Gd：0.32%）および No.28（B：0.52%、Gd：0.33%）ではそれぞれ 3.1倍および 3.2倍になった。従って、中性子吸収能力を高めるためには、Gdの含有量を 0.05%以上とすることが必要である。しかし、1.0%を超えて含有させると熱間鍛造時に割れが発生し、鍛造不可能となる（比較鋼 No.36、No.37）。これは、前述のように、GdとFe、NiおよびCrの間で共晶反応が起こり、低融点の共晶化合物が生成するためと考えられる。

50 【0048】中性子吸収能力を高めるためGdを添加せず

にBの添加量を増やした場合には、熱間圧延時に耳割れが発生しやすくなり、Bの添加量が増えるに従って耳割れ長さが大きくなる。Bを1%を超えて含有させた場合には、非常に大きな耳割れが発生した(比較鋼 No.31~No.34)。また、Cr₂Bが析出するため耐食性が劣化した。

【0049】これに対し、同じ中性子吸収能力をGdの添加により与えた場合は、例えば本発明鋼 No.5 (B:1.10%、Gd:0.47%)と比較鋼 No.33 (B:2.64%、Gd:添加せず)との対比、あるいは本発明鋼 No.6 (B:1.62%、Gd:0.46%)と比較鋼No.34 (B:3.21%、Gd:添加せず)との対比から明らかなように、比較鋼 No.33 および No.34では割れ長さが10mmを超える耳割れが発生したが、本発明鋼 No.5および No.6ではBの含有量を低く抑えることができるので、割れ長さが10mm以下の小さな割れにとどまった。しかも、Bを添加するとCr₂Bが析出し、その分だけCr量が減少するものの、Gdの添加によって不動態皮膜の安定化が図られるため、硫酸・硫酸銅試験における腐食速度が小さく、耐食性(耐全面腐食性および耐粒界腐食性)にも優れている。

【0050】以上の結果から、0.05~1%のGdを含有させることにより、鋼の中性子吸収能力を増加させるとともに、耐食性も向上させ、Bによる熱間圧延性の劣化も軽減できることがわかる。

【0051】Cr量が18%より少ない場合(比較鋼 No.30)やCが0.02%より多い場合(比較鋼No.31)は、隙間腐食減量が大きく、耐食性が劣り、また、Al、Mgを添加しない場合(比較鋼 No.38)は、熱間鍛造の際、割れが発生した。

【0052】Cd、SmおよびEuの1種以上を添加した場合(本発明鋼 No.7~13)は、中性子吸収能力は、これらの元素を添加せず、かつBおよびGdの含有量をおよそ同程度とした場合(本発明鋼 No.2)に比べてさらに向上する。

【0053】また、Mo、VおよびWを単独で、あるいは複合添加した場合(本発明鋼 No.11~No.26)は、これらの元素を添加していない場合(本発明鋼 No.2)に比較して隙間腐食減量が小さく、耐食性を一層向上させることができる。

【0054】

【実施例2】これは、第2系列ならびに第3系列のステ

ンレス鋼、即ち、Ti、ZrおよびNbの中の1種以上(単独または合計で0.1~5%)を必須成分として含むステンレス鋼、ならびに、Gdと、Ti、ZrおよびNbの中の1種以上(単独または合計で0.1~5%)とを必須成分として含むステンレス鋼の効果を確認する実施例である。

【0055】表3に示す化学組成を有する鋼を真空溶解によりそれぞれ30kg溶製し、鍛造、熱間圧延および冷間圧延を行った後、固溶化熱処理(1100℃で加熱後水冷)を施し、次いで鋭敏化処理(650℃×2hr→空冷)を行ったものを供試材として、これら供試材の中性子吸収能力、熱間圧延性および隙間腐食減量を調査した。

【0056】中性子吸収能力については、0.52%のBを含有する本発明鋼 No.1の中性子吸収能力を1とし、実施例1の場合と同様に計算により求めた。

【0057】熱間圧延性については、板の加熱温度を1050℃とするほかは実施例1と同じ方法ならびに条件で耳割れの発生の有無と割れの長さを調査した。

【0058】隙間腐食については、前記の供試材から実施例1の場合と同様の試験片を切り出し、2200ppmH₃BO₃+1000ppm Cl⁻の水溶液を試験液として用いるほかは実施例1と同じ方法ならびに条件で隙間腐食試験を行い、腐食減量を求めた。

【0059】調査結果を表4に示す。

【0060】この結果から、Ti、Zr、Nbのいずれも添加しない場合(比較鋼 No.21)は隙間腐食減量が著しく多かったが、Ti、ZrおよびNbの中の少なくとも1種を適正量加えた場合(本発明鋼 No.1~No.12)は腐食減量が大幅に低下していることがわかる。このことは、特に、同程度の中性子吸収能力を有する本発明鋼 No.4と比較鋼 No.21とを対比すればより明らかである。しかし、多量に加えると熱間圧延性の劣化を招く(比較鋼 No.24、No.25)。また、Cr含有量が少ない比較鋼 No.22ではTiを加えても耐食性を改善することはできない。

【0061】Mo、WおよびVの中の少なくとも1種を適正量加えると隙間腐食減量がさらに低下し、耐食性は一層向上する(本発明鋼 No.16~No.20)。また、Gdを含有させると、本発明鋼 No.13~No.15と本発明鋼 No.4との比較から明らかなように、熱間圧延性を改善することができる。

【0062】

【表1(1)】

表 1 (1)

合金名	化 学 組 成										(重量%, 残留はFeと不純物)						
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	B	Cd	Cd	Sm	Eu	Mo	W	V	Al	Mg
1	0.015	0.34	1.12	0.025	0.001	11.64	20.51	0.52	0.07	—	—	—	—	—	—	0.13	0.04
2	0.016	0.36	1.13	0.026	0.001	11.59	20.65	0.56	0.35	—	—	—	—	—	—	0.11	0.06
3	0.014	0.37	1.17	0.024	0.002	11.54	20.42	0.58	0.81	—	—	—	—	—	—	0.13	0.05
4	0.018	0.38	1.23	0.026	0.001	11.60	20.34	0.16	0.46	—	—	—	—	—	—	0.12	0.05
5	0.017	0.39	1.18	0.027	0.001	11.62	20.78	1.10	0.47	—	—	—	—	—	—	0.11	0.05
6	0.016	0.37	1.21	0.024	0.001	20.21	25.36	1.62	0.46	—	—	—	—	—	—	0.11	0.05
7	0.014	0.31	1.24	0.024	0.001	12.37	20.64	0.51	0.40	0.42	—	—	—	—	—	0.11	0.05
8	0.015	0.28	1.20	0.021	0.001	12.45	20.57	0.52	0.41	—	0.53	—	—	—	—	0.11	0.06
9	0.015	0.29	1.24	0.022	0.001	12.24	20.34	0.50	0.41	—	—	0.54	—	—	—	0.12	0.05
10	0.013	0.27	1.21	0.019	0.002	12.22	20.31	0.53	0.42	0.43	0.57	0.32	—	—	—	0.11	0.04
11	0.014	0.28	1.22	0.014	0.001	12.64	20.26	0.52	0.40	0.41	0.47	0.51	1.01	—	—	0.12	0.05
12	0.016	0.39	1.21	0.023	0.001	12.74	20.54	0.56	0.41	0.42	—	0.43	—	0.56	—	0.13	0.04
13	0.017	0.34	1.20	0.024	0.001	12.65	20.57	0.54	0.42	—	0.52	0.53	—	—	0.41	0.11	0.05
14	0.016	0.34	1.24	0.026	0.002	12.67	20.62	0.52	0.31	—	—	—	0.65	—	—	0.13	0.04
15	0.017	0.31	1.36	0.027	0.001	14.32	20.36	0.51	0.30	—	—	—	1.86	—	—	0.12	0.04
16	0.014	0.36	1.14	0.026	0.002	15.10	20.52	0.55	0.31	—	—	—	4.11	—	—	0.14	0.06
17	0.016	0.35	1.18	0.027	0.001	12.50	20.50	0.53	0.32	—	—	—	—	0.67	—	0.14	0.05
18	0.017	0.32	1.26	0.026	0.002	14.52	20.47	0.58	0.34	—	—	—	—	2.03	—	0.13	0.05
19	0.016	0.36	1.22	0.027	0.001	15.32	20.51	0.53	0.33	—	—	—	—	4.13	—	0.12	0.05

【0063】

* * 【表1 (2)】

表 1 (2)

合金No	化 学 組 成 (重量%, 残部はFeと不純物)									
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	B	Cd	Cd
20	0.017	0.37	1.21	0.024	0.001	11.43	20.49	0.51	0.31	—
21	0.018	0.31	1.26	0.026	0.002	12.68	20.47	0.59	0.32	—
22	0.016	0.38	1.11	0.021	0.001	15.62	20.23	0.54	0.31	—
23	0.017	0.34	1.34	0.023	0.001	12.60	20.28	0.57	0.33	—
24	0.014	0.36	1.36	0.024	0.001	12.78	20.36	0.54	0.32	—
25	0.016	0.37	1.34	0.022	0.001	12.69	20.22	0.51	0.31	—
26	0.017	0.35	1.35	0.021	0.002	12.56	20.65	0.51	0.32	—
27	0.016	0.35	1.36	0.021	0.002	10.58	18.21	0.51	0.32	—
28	0.017	0.36	1.28	0.024	0.001	10.61	18.25	0.52	0.33	—
29	0.017	0.34	1.45	0.025	0.001	11.51	20.54	0.53	*	—
30	0.016	0.35	1.51	0.023	0.001	10.21	*16.84	0.54	*	—
31	*0.028	0.36	1.36	0.028	0.002	11.23	20.11	1.12	*	—
32	0.018	0.38	1.56	0.026	0.001	11.54	20.26	1.53	*	—
33	0.017	0.34	1.24	0.027	0.002	11.54	20.36	2.64	*	—
34	0.016	0.36	1.35	0.024	0.001	11.55	20.17	*3.21	*	—
35	0.015	0.37	1.34	0.026	0.001	11.10	20.29	0.52	*0.01	—
36	0.016	0.35	1.20	0.021	0.001	11.48	20.34	0.53	*1.28	—
37	0.014	0.34	1.23	0.023	0.001	11.42	20.14	—	*1.56	—
38	0.018	0.31	1.28	0.026	0.002	11.51	20.17	1.78	0.64	—

(注) * 印は本発明で定める範囲から外れていることを示す。

【0064】

* * 【表2(1)】

表 2 (1)

合金No						
	1)	2)	3)	4)	5)	
	中性子 吸収能力	熱間鍛造性	熱間圧延性 (耳割れ長さ(mm))	隙間腐食減量 (mg)	腐食速度 (g/m ² ・h)	
本 発 明 鋼	1	1.4	○	○ (0mm)	○ (3.2)	0.07
	2	3.4	○	○ (0mm)	○ (3.6)	0.04
	3	6.5	○	○ (0mm)	○ (3.8)	0.03
	4	3.3	○	○ (0mm)	○ (1.2)	0.005
	5	5.2	○	△ (3mm)	△ (6.2)	0.12
	6	6.1	○	△ (8mm)	○ (2.7)	5.96
	7	3.8	○	○ (0mm)	○ (3.5)	0.04
	8	4.1	○	○ (0mm)	○ (3.2)	0.04
	9	4.0	○	○ (0mm)	○ (3.3)	0.05
	10	4.6	○	○ (0mm)	○ (2.9)	0.04
	11	4.5	○	○ (0mm)	○ (1.7)	0.04
	12	4.2	○	○ (0mm)	○ (2.6)	0.04
	13	4.5	○	○ (0mm)	○ (2.3)	0.04
	14	3.0	○	○ (0mm)	○ (2.4)	0.04
	15	2.9	○	○ (0mm)	○ (0.8)	0.05
	16	3.1	○	○ (0mm)	○ (0.7)	0.04
	17	3.1	○	○ (0mm)	○ (2.1)	0.04
	18	3.3	○	○ (0mm)	○ (1.3)	0.04
	19	3.2	○	○ (0mm)	○ (0.8)	0.04

- (注) 1) 中性子吸収能力 : 0.53% B添加鋼の中性子吸収能力を1として、
中性子捕獲断面積より算出。
2) 熱間鍛造性 ○: 割れ無し、△: 割れ有り、×: 鍛造不可
3) 熱間圧延性 ○: 耳割れ無し (割れ長さ 0 mm)
△: 小さな割れ (割れ長さ ≤ 10 mm)
×: 割れ有り (割れ長さ > 10 mm)
4) 隙間腐食減量 ○: ≤ 5.0 mg、△: 5.0 ~ 10 mg、×: > 10 mg
5) 腐食速度 : 硫酸・硫酸銅試験における腐食速度。

【0065】

* * 【表2 (2)】

表 2 (2)

合金No		1) 中性子 吸収能力	2) 熱間鍛造性	3) 熱間圧延性 (耳割れ長さ(mm))	4) 隙間腐食減量 (mg)	5) 腐食速度 (g/m ² ・h)
本 発 明 鋼	20	3.0	○	○ (0mm)	○ (2.5)	0.04
	21	3.2	○	○ (0mm)	○ (1.3)	0.05
	22	3.1	○	○ (0mm)	○ (1.1)	0.05
	23	3.3	○	○ (0mm)	○ (1.0)	0.04
	24	3.1	○	○ (0mm)	○ (0.8)	0.04
	25	3.0	○	○ (0mm)	○ (0.9)	0.04
	26	3.1	○	○ (0mm)	○ (0.7)	0.04
	27	3.1	○	○ (0mm)	○ (3.8)	0.04
	28	3.2	○	○ (0mm)	○ (3.2)	0.04
比 較 鋼	29	1.0	○	△ (5mm)	○ (4.7)	0.12
	30	1.0	○	△ (7mm)	× (42.3)	0.13
	31	2.1	○	× (18mm)	× (16.7)	0.35
	32	2.9	○	× (21mm)	△ (8.6)	30.2
	33	5.0	△	× (43mm)	× (28.3)	溶 出
	34	6.1	△	× (54mm)	× (47.8)	溶 出
	35	1.0	○	△ (5mm)	○ (4.2)	0.11
	36	9.5	×	—	—	—
	37	10.3	×	—	—	—
	38	7.6	△	—	—	—

- (注) 1) 中性子吸収能力 : 0.53% B添加鋼の中性子吸収能力を1として、
中性子捕獲断面積より算出。
2) 熱間鍛造性 ○: 割れ無し、△: 割れ有り、×: 鍛造不可
3) 熱間圧延性 ○: 耳割れ無し (割れ長さ 0 mm)
△: 小さな割れ (割れ長さ ≤ 10mm)
×: 割れ有り (割れ長さ > 10mm)
4) 隙間腐食減量 ○: ≤ 5.0mg、△: 5.0~10mg、×: > 10mg
5) 腐食速度 : 硫酸・硫酸銅試験における腐食速度。

【0066】

* * 【表3 (1)】

表 3 (1)

合金No	化 学 組 成										(重量%, 残部はFeと不純物)			
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	B	Ti	Zr	Nb	Cd, Cd, Mo 他	Al	Mg
1	0.016	0.27	1.35	0.022	0.001	10.68	19.68	0.52	0.17	-	-	-	0.13	0.04
2	0.017	0.28	1.34	0.019	0.001	10.69	19.56	0.56	0.93	-	-	-	0.11	0.06
3	0.016	0.39	1.20	0.014	0.002	10.78	19.87	1.04	2.54	-	-	-	0.13	0.05
4	0.017	0.34	1.13	0.023	0.001	10.56	19.75	1.58	2.41	-	-	-	0.12	0.05
5	0.016	0.35	1.21	0.024	0.001	10.57	19.88	2.61	3.54	-	-	-	0.11	0.04
6	0.014	0.34	1.22	0.024	0.002	11.75	20.78	1.01	-	1.57	-	-	0.11	0.05
7	0.016	0.31	1.21	0.014	0.001	20.28	25.36	1.06	-	1.53	-	-	0.11	0.05
8	0.017	0.36	1.20	0.023	0.002	10.89	19.56	1.05	-	1.51	-	-	0.11	0.05
9	0.016	0.35	1.24	0.024	0.001	10.47	19.87	1.06	-	-	1.42	-	0.11	0.06
10	0.017	0.32	1.36	0.014	0.002	10.68	19.70	1.04	0.51	0.21	-	-	0.12	0.05
11	0.017	0.36	1.14	0.023	0.001	10.68	19.86	1.01	-	0.25	0.64	-	0.11	0.04
12	0.016	0.28	1.18	0.024	0.001	10.70	19.80	1.11	0.65	-	0.25	-	0.12	0.05
13	0.017	0.39	1.23	0.014	0.002	10.88	10.68	1.51	0.37	-	-	Cd: 0.58	0.13	0.04
14	0.014	0.34	1.18	0.024	0.001	10.98	19.56	1.56	-	0.78	-	Cd: 0.59	0.11	0.05
15	0.018	0.34	1.21	0.026	0.001	10.84	19.87	1.64	-	-	0.41	Cd: 0.60	0.13	0.04

本 発 明

【0067】

* * 【表3(2)】

表 3 (2)

合金No	化 学 組 成										(重量%, 残部はFeと不純物)			
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	B	Ti	Zr	Nb	Cd, Cd, Mo 他	Al	Mg
16	0.016	0.31	1.24	0.014	0.001	10.74	19.75	1.24	1.05	—	—	Mo : 0.88	0.12	0.04
17	0.017	0.31	1.20	0.023	0.002	10.89	19.98	1.06	0.52	—	1.21	Cd : 0.74, W : 0.58	0.14	0.06
18	0.014	0.36	1.24	0.024	0.001	10.47	19.56	1.05	0.65	0.28	0.26	Cd : 0.66, Mo : 0.24 V : 0.69	0.14	0.05
19	0.015	0.24	1.12	0.021	0.001	10.48	19.49	1.12	1.24	—	—	Cd : 0.42, Cd : 0.41 Sn : 0.14, Mo : 0.24	0.12	0.02
20	0.017	0.23	1.11	0.019	0.001	10.68	19.74	1.06	1.36	—	—	Cd : 0.41, Sn : 0.14 Eu : 0.38, Mo : 0.26	0.11	0.03
21	0.017	0.35	1.20	0.024	0.001	10.89	19.45	1.62	—	—	—	*	0.12	0.05
22	0.016	0.32	1.24	0.014	0.002	10.45	*16.74	1.65	0.68	—	—	—	0.13	0.04
23	0.017	0.36	1.21	0.024	0.001	10.78	19.66	1.48	*0.04	*0.03	*0.02	—	0.12	0.04
24	0.018	0.28	1.22	0.026	0.002	10.40	18.45	1.56	*6.24	—	—	—	0.13	0.05
25	0.017	0.24	1.22	0.022	0.001	10.68	18.65	1.57	—	*6.32	—	—	0.13	0.05

(注) * 印は本発明で定める範囲から外れていることを示す。

【0068】

* * 【表4(1)】

表 4 (1)

合金No		中 性 子 吸 収 能 力	熱 間 圧 延 性 ¹⁾ 耳割れ長さ(mm)	隙間腐食減量 (mg)
本 発 明 鋼	1	1.0	○ (0mm)	1.4
	2	1.1	○ (0mm)	1.2
	3	2.0	○ (0mm)	1.8
	4	3.0	△ (3mm)	2.4
	5	4.9	△ (5mm)	2.6
	6	1.9	○ (0mm)	1.6
	7	2.0	○ (0mm)	1.3
	8	2.0	○ (0mm)	1.6
	9	2.0	○ (0mm)	1.6
	10	2.0	○ (0mm)	1.9
	11	1.9	○ (0mm)	1.9
	12	2.1	○ (0mm)	1.8
	13	7.7	○ (0mm)	4.8
	14	7.9	○ (0mm)	3.7
	15	8.1	○ (0mm)	4.9

(注) 1) 熱間圧延性

○: 耳割れ無し (割れ長さ 0 mm)

△: 小さな割れ (割れ長さ ≤ 10 mm)

×: 割れ有り (割れ長さ > 10 mm)

【0069】

* * 【表4(2)】

表 4 (2)

合金No	中 性 子 吸 収 能 力	1)	
		熱 間 圧 延 性 耳割れ長さ(mm)	隙間腐食減量 (mg)
本 発 明 鋼	16	2.3	○ (0mm)
	17	8.2	○ (0mm)
	18	7.5	○ (0mm)
	19	6.0	○ (0mm)
	20	5.8	○ (0mm)
比 較 鋼	21	3.1	△ (9mm)
	22	3.1	△ (6mm)
	23	2.8	△ (5mm)
	24	2.9	× (21mm)
	25	3.0	× (18mm)

(注) 1) 熱間圧延性

○: 耳割れ無し (割れ長さ 0 mm)

△: 小さな割れ (割れ長さ ≤ 10mm)

×: 割れ有り (割れ長さ > 10mm)

【0070】

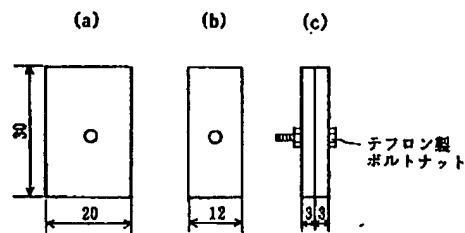
【発明の効果】本発明のステンレス鋼は従来の高Bステンレス鋼よりも中性子吸収能力が高く、しかも耐食性、熱間圧延性に優れており、核燃料輸送用容器、使用済核燃料保管用ラック等の素材として用いられる中性子遮蔽*

* 用オーステナイト系ステンレス鋼として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】隙間腐食試験片の形状を示す図で、(a) および (b) 図は組み立て前の腐食試験片の平面図、(c) 図は組み立て後の隙間腐食試験片の側面図である。

【図1】



(単位: mm)